

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-323057

(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl.

C08L 33/00

G02F 1/1339

// COBF 2/48

C08F220/40

(21)Application number : 10-133794

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
FUJIFILM OLIN CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1998

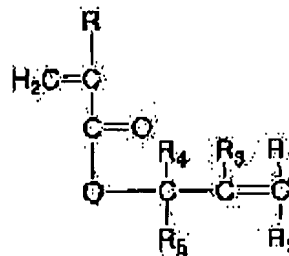
(72)Inventor : SUZUKI NOBUO
OKITA TSUTOMU
MAZAKI YOSHIHISA

(54) RADIATION-HARDENABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a radiation-hardenable composition excellent in photocurable properties, development properties, adhesion to substrate or the like, and useful for production of a spacer and a protection layer of a liquid crystal display device and a solid imager by including a specific (meth)acrylic copolymer, a specified (meth)acrylic compound and the like.

SOLUTION: This radiation-hardenable composition comprises (A) a (meth) acrylic copolymer having 30–200 acid value and 30–180° C glass transition temperature [e.g. poly(benzyl methacrylate/acrylic acid)], (B) a (meth) acrylic compound obtained by a copolymerization reaction of a monomer of the formula (R is H or the like; R1 to R5 are each H or the like) with a monomer having at least an acidic group [e.g. poly(allyl methacrylate/methacrylic acid)], (C) a radiation-sensitive compound [e.g. the combination of dipentaerythritol hexaacrylate and 2,4-trichloromethyl (piperonyl)-6-triazine], and (D) a solvent such as methoxypropyl acetate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3838601

[Date of registration]

11.08.2006

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323057

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁹ 識別記号

C 0 8 L 33/00

G 0 2 F 1/1339

// C 0 8 F 2/48

220/40

5 0 0

F I

C 0 8 L 33/00

G 0 2 F 1/1339

C 0 8 F 2/48

220/40

5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-133794

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月15日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(71) 出願人 591221087

富士フイルムオーリン株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72) 発明者 鈴木 信雄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 沖田 務

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルムオーリン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線硬化性組成物

(57) 【要約】

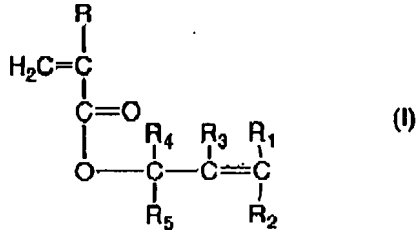
【課題】優れた光硬化性（熱硬化が不要）と現像性を有し、基板密着性と力学的特性が優れ、更に長期保存安定性と使用環境依存性が良好で、LCD用スペーサーあるいは保護層の形成用として好適な放射線硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 酸価30～200で、ガラス転移温度が-30℃～180℃である（メタ）アクリル系共重合体、特定の構造のモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られる（メタ）アクリレート系化合物、感放射線性化合物、および溶剤を含むLCD用のスペーサー用あるいは保護層用放射線硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

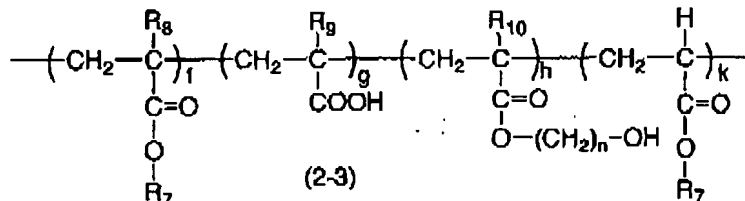
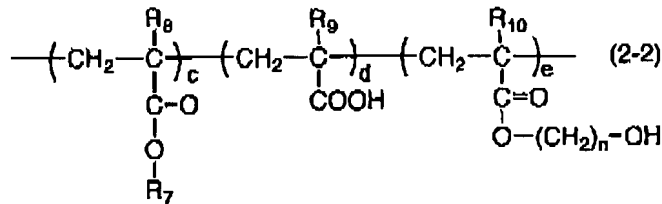
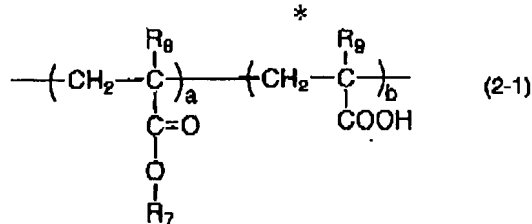
【請求項1】 (A) 酸価30～200で、ガラス転移温度が-30℃～180℃である(メタ)アクリル系共重合体、(B) 下記一般式〔I〕で表されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られる(メタ)アクリレート系化合物(C) 感放射線性化合物、および(D) 溶剤を含有することを特徴とするLCD用のスペーサー用放射線硬化性組成物。

【化1】



10 硬化性組成物。

【化2】



(式中、R₁は炭素数1～18個のアルキル基、炭素数1～4個のアルキル基を含むフェニル基、炭素数1～4個のアルコキシ基を含むフェニル基、炭素数6～12個のアリール基、又は炭素数7～12個のアラルキル基を表す。R₂～R₁₀は、各々独立に水素原子、メチル基を表す。nは2または3を表す。

a、b：a/b=5/5～9/1

c、d、e：c/(d+e)=5/5～9/1、d/e=9/1～2/8

f、g、h、k：(f+k)/(g+h)=5/5～9/1、g/h=9/1～2/8、f/k=9/1～1/9

【請求項3】 請求項2に記載の一般式(2-1)、一般式(2-2)又は一般式(2-3)で示され、その重量平均分子量(Mw)が3000～300000であり、且つ酸価30～200で、ガラス転移温度が-30

* (式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R₁～R₁₀は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～7個のアルキル基又は炭素数6～12個のアリール基を表す。)

【請求項2】 前記(A)の(メタ)アクリル系共重合体が、下記一般式(2-1)、下記一般式(2-2)又は下記一般式(2-3)で示され、その重量平均分子量(Mw)が3000～300000であることを特徴とする請求項1に記載のLCD用のスペーサー用放射線硬化性組成物。

10 硬化性組成物。

【化2】

℃～180℃である(メタ)アクリル系共重合体

(B) 請求項1に記載の一般式〔I〕で表されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られる(メタ)アクリレート系化合物(C) 感放射線性化合物、および(D) 溶剤を含有することを特徴とするLCD用の保護層用放射線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶表示素子や固体撮像素子におけるスペーサーあるいは保護層を作製するのに好適な放射線硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子には、通常、液晶層を一定膜厚にするために、カラーフィルターとアレイ基板との間にスペーサーが設けられている。このスペーサーは、従来ポリメチルメタクリレート、球形シリカ等からなる

球形の粒子が液晶層の中に混入される形で形成され、それによって3〜10 μ mの隙間を確保している。この球形の粒子は液晶層内で移動するため、液晶層を指などで押すとその移動のため隙間が変動し、液晶の厚みが増減してしまう。これにより、液晶表示の色が滲んだり、画像が歪んだりすることがあった。球形の粒子に代わり、感光性樹脂組成物でスペーサーを形成することが提案されている。カラーフィルター形成用の感光性着色組成物層の一部を厚くしてスペーサーの代わりに用いることができるが、顔料の入った着色組成物層では、カラーフィルターと同時に形成できるが、硬化のために露光量が多く必要となったり、着色組成物層の底部が十分に硬化しないなどの問題点があった。また、顔料が高価であり、更に顔料分散液を得る工程が必要となり、製造コストが高くなった。このため、上記スペーサーを形成するための透明な感光性組成物の開発が必要であった。

【0003】一方、特開平7-248625号公報には、液晶ディスプレイの層間絶縁膜、保護膜などの永久膜を形成するための感放射線性組成物が開示され、不飽和カルボン酸とエポキシ基含有重合性化合物の共重合体を用いたものである。しかしながら、この技術では、必要な物性を得るためには感光層を設けた後、熱による硬化を必要とし通常の工程では時間を要するものであった。また、アルカリ現像性を付与するためにカルボン酸もしくはこれに代わる酸成分を相当量必要とするためにエポキシ環が反応し保存中に増粘、固化してしまうという欠点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の諸欠点を改良するためになされたもので、その目的は、優れた光硬化性（熱硬化が不要）と現像性を有し、基板密着性と力学的特性が優れ、更に長期保存安定性と使用環境依存性が良好で、LCD用スペーサーの形成用として好適な放射線硬化性組成物を提供することである。本発明の他の目的は、優れた光硬化性（熱硬化が

不要）と現像性を有し、基板密着性と力学的特性が優れたLCD用保護層の形成用として好適な放射線硬化性組成物を提供することである。

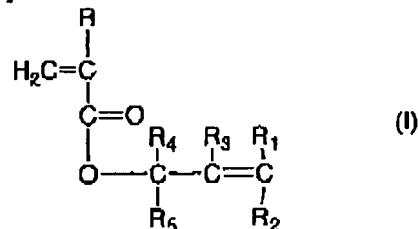
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討の結果、上記目的は、下記構成の放射線硬化性組成物により達成されることを見出した。

(1) (A) 酸価30〜200で、ガラス転移温度が−30℃〜180℃である(メタ)アクリル系共重合体、(B) 下記一般式(I)で表されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られる(メタ)アクリレート系化合物(C) 感放射線性化合物、および(D) 溶剤を含有することを特徴とするLCD用のスペーサー用放射線硬化性組成物。

【0006】

【化3】



【0007】(式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R₁〜R₅は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1〜7個のアルキル基又は炭素数6〜12個のアリール基を表す。)

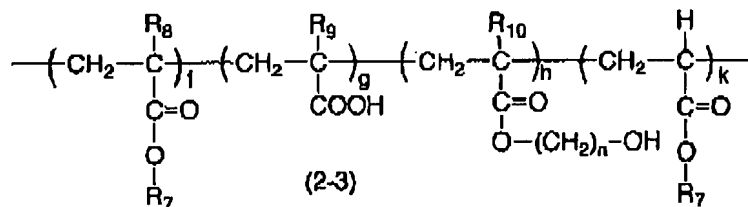
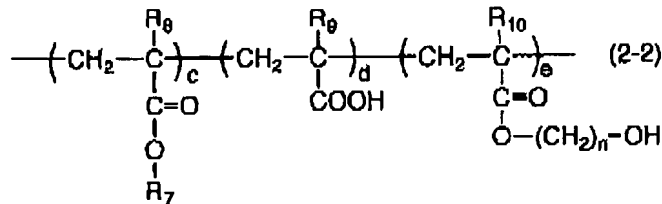
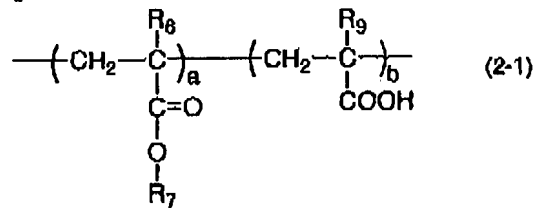
(2) 前記(A)の(メタ)アクリル系共重合体が、下記一般式(2-1)、下記一般式(2-2)又は下記一般式(2-3)で示され、その重量平均分子量(M_w)が3000〜30000であることを特徴とする前記(1)に記載のLCD用のスペーサー用放射線硬化性組成物。

【0008】

【化4】

5

6



【0009】(式中、R₇は炭素数1～18個のアルキル基、炭素数1～4個のアルキル基を含むフェニル基、炭素数1～4個のアルコキシ基を含むフェニル基、炭素数6～12個のアリール基、又は炭素数7～12個のアラルキル基を表す。R₈～R₁₀は、各々独立に水素原子、メチル基を表す。nは2または3を表す。

a、b：a/b=5/5～9/1

c、d、e：c/(d+e)=5/5～9/1、d/e=9/1～2/8

f、g、h、k：(f+k)/(g+h)=5/5～9/1、g/h=9/1～2/8、f/k=9/1～1/9

(3) 前記(2)に記載の一般式(2-1)、一般式(2-2)又は一般式(2-3)で示され、その重量平均分子量(Mw)が3000～300000であり、且つ酸価30～200で、ガラス転移温度が-30℃～180℃である(メタ)アクリル系共重合体(B)前記(1)に記載の一般式(I)で表されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られる(メタ)アクリレート系化合物(C)感放射線性化合物、および(D)溶剤を含有することを特徴とするLCD用の保護層用放射線硬化性組成物。

【0010】本発明では、上記構成の放射線硬化性組成物により、膜厚のコントロールと膜厚均一性が可能となり、且つ所望のパターンを有する、上記のような優れたLCD用のスペーサーが得られる。これにより、液晶表示の色の滲みや、画像の歪みを防止できる。また、上記構成の放射線硬化性組成物により、LCD用の保護層としても優れた特性が得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(A) 酸価30～200で、ガラス転移温度が-30℃～180℃である(メタ)アクリル系共重合体[(A)の共重合体ともいう]

この(A)の共重合体は、線状有機高分子で、有機溶剤及び弱アルカリ水溶液に可溶な上記特性を満足する共重合体である。(A)の共重合体の酸価を30～200にするには、具体的には、側鎖に酸基(カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基等)を結合させる。酸基として好ましくはカルボキシル基、あるいは水酸基である。

(A)の共重合体の酸価としては、好ましくは50～150、より好ましくは80～120である。また、

(A)の共重合体のガラス転移温度としては-10℃～150℃が好ましく、より好ましくは0℃～130℃である。ここで、共重合体のガラス転移温度は、ホモポリマーのガラス転移温度をモル加重平均で計算した値である。また、酸価は、cal値である。

【0012】(A)の共重合体としては、酸価とガラス転移温度が上記の範囲にある、特開平7-140654号に記載の2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0013】(A)の共重合体としては、上記一般式(2-1)、一般式(2-2)又は一般式(2-3)で示されることが好ましい。一般式(2-1)、一般式

(2-2)又は一般式(2-3)において、 R_1 の炭素数1~18個のアルキル基としては、直鎖、分岐、又は環状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基等が挙げられる。フェニル基に含まれる炭素数1~4個のアルキル基としては上記炭素数1~18個のアルキル基の具体例の中で、炭素数1~4個のものが挙げられる。フェニル基に含まれる炭素数1~4個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。 R_2 の炭素数6~12個のアリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。炭素数7~12個のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等が挙げられる。

【0014】一般式(2-1)において、 a 、 b は、モル比を表し、 a/b が5/5~9/1であり、好ましくは6/4~8/2である。又、一般式(2-2)において、 c 、 d 、 e はモル比を表し、 $c/(d+e)$ が5/5~9/1であり、好ましくは6/4~8/2である。 d/e が9/1~2/8であり、好ましくは9/1~4/6であり、より好ましくは8/2~5/5である。一般式(2-3)において、 f 、 g 、 h 、 k はモル比を表し、 $(f+k)/(g+h)$ が5/5~9/1であり、好ましくは6/4~8/2である。 g/h が9/1~2/8であり、好ましくは9/1~4/6であり、より好ましくは8/2~5/5である。 f/k が9/1~1/9であり、好ましくは8/2~2/8である。上記一般式(2-1)、一般式(2-2)又は一般式(2-3)においては、 R_1 がアラルキル基を表す場合が好ましく、より好ましくはベンジル基である。

【0015】(A)の共重合体としては、特にこれらのなかでベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/および他のモノマーとの多元共重合体が好適で、ベンジル(メタ)アクリレートと酸成分のモル比は5/5~9/1である。

【0016】(A)の共重合体の重量平均分子量(M_w)は3000~300000が好ましく、より好ましくは5000~200000であり、更に好ましくは8000~100000である。本発明に係わる(A)の共重合体の使用量は、組成物の全固形成分に対し20~80重量%が好ましく、より好ましくは30~70重量

%である。

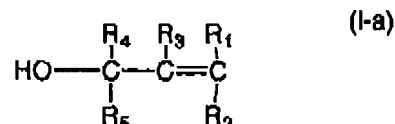
【0017】(B)前記一般式(I)で表されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られる(メタ)アクリレート系化合物(以下(B)の化合物)

本発明に用いられる(B)の化合物は、上記一般式(I)で表されるモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合反応によって得られるポリマーである。上記 R_1 、 R_2 のハロゲン原子、アルキル基及びアリール基としては、具体的には下記のものが挙げられる。

【0018】ハロゲン原子の具体例としては、Cl、Br、Iなどが挙げられる。アルキル基としては、直鎖、分岐、又は環状であってもよく、メチル基、 n -プロピル基、*iso*-プロピル基、*tert*-ブチル基などが挙げられ、炭素数1~7個のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。一般式(I)で示されるモノマーは、下記一般式(I-a)で示される不飽和基を有するアルコールとアクリル基またはメタクリル基とをエステル化反応させることにより合成される。

【0019】

【化5】



【0020】(式中、 R_1 、 R_2 は一般式(I)の場合と同義である。)

前記一般式(I-a)で示される代表的な化合物は、アリールアルコール、2-メチルアリールアルコール、クロールアルコール、3-クロル-2-プロペン-1-オール、3-フェニル-2-プロペン-1-オール、3,3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、3-ブロム-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3,3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、2-エチル-1,3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、2,3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、1,2,3-トリフェニル-2-プロペン-1-オール、2,3,3-トリフェニル-2-プロペン-1-オール、1,3-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、1,1,3-トリフェニル-2-プロペン-1-オール、1,1,3,3-テトラフェニル-2-プロペン-1-オール、1-フェニル-2-プロペン-1-オール、1,2-ジフェニル-2-プロペン-1-オール、1-フェニル-2-メチル-2-プロペン-1-オール、1-シクロヘキシル-2-プロペン-1-オール、2-ベンジル-2-プロペン-1-オール、1-カルボキシ-2-プロペン-1-オール、1-シアノ-2-

ープロペン-1-オール、3-シクロペンチル-2-プロペン-1-オール、3-ブロム-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-クロル-2-プロペン-1-オール、2-メチル-3-ブロム-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3-フェニル-2-プロペン-1-オール (2-クロルシナミルアルコール)、2-ブロム-3-フェニル-2-プロペン-1-オール (2-ブロムシナミルアルコール)、2-フルオロ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール (2-フルオロシナミルアルコール)、2-シアノ-3-フェニル-2-プロペン-1-オール (2-シアノシナミルアルコール)、2-クロル-2-プロペン-1-オール (2-クロルアリルアルコール)、2-ブロム-2-プロペン-1-オール (2-ブロムアリルアルコール)、2-ブロム-3, 3-ジフルオロ-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3, 3-ジフルオロ-2-プロペン-1-オール、2-フルオロ-3-クロル-2-プロペン-1-オール、2, 3-ジブロム-2-プロペン-1-オール、2-クロル-3-メチル-2-プロペン-1-オール等が挙げられる。

【0021】本発明に用いられる(B)の化合物は、少なくとも一般式〔I〕で示される不飽和基を有するモノマーと少なくとも酸性基を有するモノマーとの共重合させることにより該不飽和基を有する共重合体を得る。

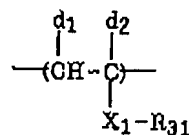
【0022】上記酸性基を有するモノマーとしては、一般式〔I〕で示される不飽和基を有するモノマーと共重合し得る酸性基を含有するビニル系化合物であればいずれでもよく、例えば、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック〔基礎編〕」培風館(1986年)等に記載されている。具体的には、アクリル酸、 α 及び/又は β 置換アクリル酸(例えば、 α -アセトキシ体、 α -アセトキシメチル体、 α -(2-アミノ)メチル体、 α -クロロ体、 α -ブromo体、 α -フロロ体、 α -トリブチルシリル体、 α -シアノ体、 β -クロロ体、 β -ブromo体、 α -クロロ- β -メトキシ体、 α 、 β -ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル類、イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニルカルボン酸(例えば、2-ペンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクテン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸類、ビニルベンゼンスルホン酸類、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、ジカルボン酸類のビニル基又はアリル基の半エステル誘導体、及びこれらのカルボン酸又はスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘導体の置換基中に該酸性基を含有する化合物が挙げられる。本発明において好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸である。

【0023】一般式〔I〕で表されるモノマー、酸性基

を有するモノマーに加えて更に他のモノマーが共重合されていてもよく、そのモノマーとしては例えば、次式で表される繰り返し単位に相当するものが挙げられる。

【0024】

〔化6〕



【0025】〔式中、 d_1 及び d_2 は各々水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-\text{COO}-\text{R}_n$ 又は炭化水素を介した $-\text{COO}-\text{R}_n$ を表す(R_n は水素原子又はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基またはアリール基を表す)。 X_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}-$ (m_1, m_2 は1~3の整数を表す)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_n)-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_n)-$ 、 $-\text{CONHCOO}-$ 、 $-\text{CONHCONH}-$ 又は $-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表す(ここで R_n は水素原子又は炭化水素基を表す。)

R_n は炭化水素基を表す。但し X_1 が $-\text{C}_6\text{H}_4-$ を表す場合、 R_n は水素原子又は炭化水素基を表す。]

【0026】ここで、 R_n は水素原子のほか、好ましい炭化水素基としては、炭素数1~18の置換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-ブromoエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブromoプロピル基等)、炭素数4~18の置換されてもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブromoベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等)又は炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシロキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ブromoフェニル基、

ル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等)があげられる。

【0027】 R_n は炭化水素基を表し、その好ましい具体例は R_n について説明したものと同様の内容を示す。但し、一般式中の X_1 が $-C_6H_4-$ を表す場合、 R_n は水素原子又は炭化水素基を表す。 X_1 が $-C_6H_4-$ を表す場合、ベンゼン環は置換基を有してもよい。置換基としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、メトシメチル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基等)等が挙げられる。

【0028】 d_1 及び d_2 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、炭素数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、 $-COO-R_n$ 又は炭化水素を介した $-COO-R_n$ (R_n は、水素原子又は炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基またはアリール基を表し、これらは置換されていてもよく、具体的には、上記 R_n について説明したものと同様の内容を表す)を表す。

【0029】上記炭化水素を介した $-COO-R_n$ における炭化水素としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。更に好ましくは、上記一般式において、 X_1 は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O$ 、 $CO-$ 、 $-CH_2COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2$ 、 $NH-$ 又は $-C_6H_4-$ を表し、 d_1 、 d_2 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、メチル基、 $-COOR_n$ 又は $-CH_2COOR_n$ (R_n は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等)を表す)を表す。更に好ましくは、 d_1 、 d_2 においていずれか一方が水素原子を表す。

【0030】(B)の化合物中の不飽和基含有量及び酸性基含有量の好ましい範囲は、それぞれモル比(不飽和基/酸性基)で、5/5~9/1が好ましく、より好ましくは6/4~8/2である。(B)の化合物中の上記一般式(I)及び酸性基のモノマー以外の上記他のモノマーの含有量の好ましい範囲は、全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。(B)の化合物の重量平均分子量は5000~500000の範囲が適当であり、更に10000~200000の範囲が好ましい。

【0031】以下、(B)の化合物の例を示す。類似の合成法としては米国特許第2047398号明細書に記載の方法があげられる。

合成例1

攪拌棒および攪拌羽根、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を設置した3リットルの4つ口フラスコに反応溶媒として1, 2-ジクロロエタン1.68リットルを入れ窒素置換しながら70℃に加熱した。滴下漏斗にメタクリル酸アリル100.8g、メタクリル酸7.6gおよび重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)1.68gを0.44リットルの1, 2-ジクロロエタンに溶解して入れておき、2時間かけてこの混合溶液をフラスコ中に攪拌しながら滴下した。反応終了後、さらに反応温度70℃で5時間攪拌し反応を完結した。加熱終了後、重合禁止剤としてパラメトキシフェノールの0.04gを加え反応溶液を500mlまで濃縮し、この濃縮液を4リットルのヘキサンに加えて沈殿させ、真空乾燥後、61g(収率56%)の共重合ポリマーAを得た。このとき粘度は30℃のメチルエチルケトン溶液で $[\eta]=0.068$ であった。

【0032】同様に、合成例1においてポリ(アリルメタクリレート/メタクリル酸)を次のように置き換えてそれぞれポリマーB、C、Dを合成した。

ポリマーB:

ポリ(シンナミルメタクリレート/メタクリル酸)
(共重合モル比70/30)

ポリマーC:

ポリ(クロチルメタクリレート/メタクリル酸)
(共重合モル比75/25)

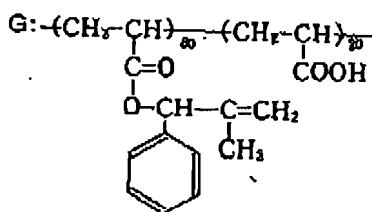
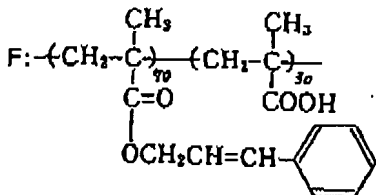
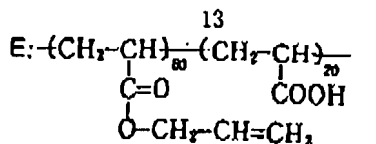
ポリマーD:

ポリ(メタクリルメタクリレート/メタクリル酸)
(共重合モル比75/25)

【0033】以下、同様の方法により合成されたポリマーE~Fを例示するが、これに限定されるものではない。

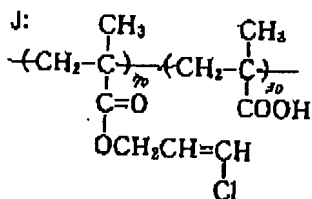
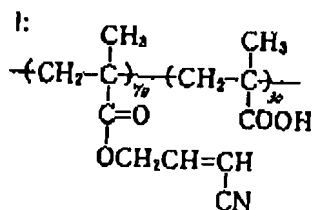
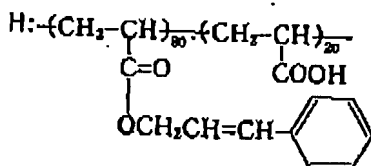
【0034】

【化7】



【0035】

【化8】



【0036】本発明に係わる(B)の化合物の使用量は、組成物の全固形成分に対し5~90重量%が好ましく、より好ましくは10~60重量%である。

【0037】また、前記(A)の共重合体と(B)の化合物との組成物中での使用比率(重量)は、5/5~1/9が好ましく、より好ましくは4/6~2/8である。本発明においては、組成物中に上記(A)の共重合体と(B)の化合物以外にも、現像性改良、物性改良(力学的物性、密着性等)等のために他の樹脂を加えることができる。

【0038】次に、(C)の感放射線性化合物について

説明する。感放射線性化合物は、従来公知の種々の光重合可能なモノマーと重合開始剤を組み合わせる用いることができ、光重合可能なモノマーとしては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物が挙げられる。

【0039】少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基をもち、沸点が常圧で100℃以上の化合物としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、及びこれらのエチレングリコール、プロピレングリコールの付加体、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートをあげることが出来る。更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。上記の中でも、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、及びこれらのエチレングリコール、プロピレングリコールの付加体が好ましい。これらの重合性モノマーまたはオリゴマーは、本発明の組成物が放射線の照射を得て接着性を有する塗膜を形成し得るならば本発明の目的および効果を損なわない範囲で任意の割合で使用できる。使用量は放射線硬化性組成物の全固形成分に対し5~90重量%、好ましくは10~50重量%である。

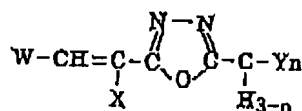
【0040】光重合開始剤としては、ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル-5-トリアジン化合物

から選択された少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、又は少なくとも一種のロフィン2量体等を挙げることができる。ハロメチルオキサジアゾールやハロメチル-s-トリアジン等の活性ハロゲン化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の下記一般式I Vで示される2-ハロメチル-5-ビニル-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物が挙げられる。

【0041】

【化9】

一般式IV

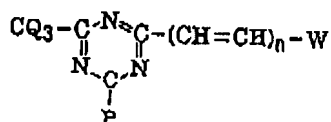


【0042】式 (IV) 中、Wは、置換された又は無置換のアリール基を、Xは水素原子、アルキル基又はアリール基を、Yは弗素原子、塩素原子又は臭素原子を、nは1~3の整数を表す。具体的な化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられる。ハロメチル-s-トリアジン系化合物の光重合開始剤としては、特公昭59-1281号公報に記載の下記一般式Vに示されるビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特公昭53-133428号公報に記載の下記一般式VIに示される2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物及び下記一般式VIIで示される4-(p-アミノフェニル)-2, 6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物が挙げられる。

【0043】

【化10】

一般式V



【0044】式 (V) 中、Q₃ はBr, Cl, Pは-CQ₃、-NH₂、-NHR、-N(R)₂、-OR (ここで、Rはフェニル又はアルキル基)、Wは任意に置換された芳香族、複素環式核又は一般式VAで示されるもので、式VA中、Zは-O-又は-S-であり、Rは上記と同義である。

【0045】

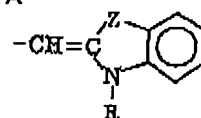
【化11】

(9)

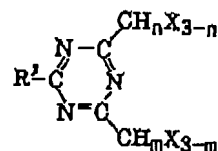
特開平11-323057

16

一般式VA



一般式VI



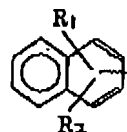
10

【0046】式 (VI) 中、Xは-Br, -Clを表し、m, nは0~3の整数で、R'は一般式VIAで示され、R₁はH又はOR、(R₁はアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール基)、R₂は-Cl, -Br又はアルキル、アルケニル、アリール、アルコキシ基を表す。

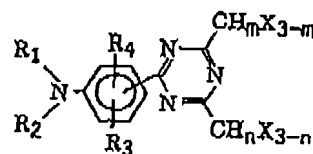
【0047】

【化12】

一般式VIA



一般式VII



20

【0048】式 (VII) 中、R₁、R₂は-H、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、又は一般式VII A、VII Bで示される。R₃、R₄は-H、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基を表す。X、Yは-Cl, -Brを示し、m, nは0, 1又は2を表す。

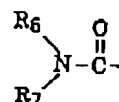
【0049】

【化13】

一般式VIA



一般式VIB



40

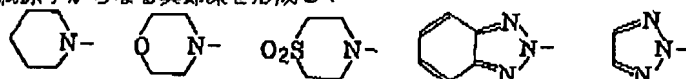
【0050】式VII A、VII B中、R₅、R₆、R₇はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。置換アルキル基及び置換アリール基における置換基の例としては、フェニル基等のアリール基、ハロ

50

17

ゲン原子、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、カルボアリールオキシ基、アシル基、ニトロ基、ジアルキルアミノ基、スルホニル誘導体等が挙げられる。

【0051】式 (VII)において、 R_1 と R_2 がそれぞれ結合する窒素原子と共に非金属原子からなる異節環を形成し*



【0053】一般式Vの具体的な例としては、2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-p-メトキシスチリル-*s*-トリアジン、2，4-ビス（トリクロロメチル）-6-（1-p-ジメチルアミノフェニル-1，3-ブタジエニル）-*s*-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-*s*-トリアジン等が挙げられる。

【0054】一般式VIの具体的な例としては、2-（ナフト-1-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4-メトキシ-ナフト-1-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4-エトキシ-ナフト-1-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-〔4-（2-メトキシエチル）-ナフト-1-イル〕-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-〔4-（2-エトキシエチル）-ナフト-1-イル〕-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-〔4-（2-ブトキシエチル）-ナフト-1-イル〕-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（2-メトキシ-ナフト-1-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（6-メトキシ-5-メチル-ナフト-2-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（6-メトキシ-ナフト-2-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（5-メトキシ-ナフト-1-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（6-エトキシ-ナフト-2-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4, 5-ジメトキシ-ナフト-1-イル）-4, 6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン等が挙げられる。

【0055】一般式VIIの具体例としては、4-〔p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル〕-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-〔o-メチル-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル〕-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-〔p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル〕-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-〔o-メチル-

50

18

* てもよく、その場合、異節環としては下記に示されるものが挙げられる。

【0052】

【化 1 4】

p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-(p-N-クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-(p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) ~ s-トリアジン、4-[p-N, N-ジ(フェニル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-(p-N-クロロエチルカルボニルアミノフェニル) - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-(p-N-(p-メトキシフェニル)カルボニルアミノフェニル) 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[m-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4~ [m-ブromo-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-(m-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル) - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[m-フロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-{o-ブromo-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル} - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[o-クロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[o-フロロ-p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[o-ブromo-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[o-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[o-フロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[m-ブromo-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[m-クロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6-ジ(トリクロロメチル) - s-トリアジン、4-[m-フロロ-p-N, N-ジ(クロロエチル)アミノフェニル]

ル) アミノフェニル] -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (m-プロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (m-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (m-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (o-プロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (o-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (o-フロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (m-プロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (m-フロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (o-プロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (o-クロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、4- (o-フロロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル) -2, 6-ジ (トリクロロメチル) -s-トリアジン、等が挙げられる。

【0056】これら開始剤には以下の開始剤/増感剤を併用することができる。その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノ、2-エチル-9, 10-アントラキノ、2-t-ブチル-9, 10-アントラキノ、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノ、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p- (ジメチルアミノ) フェニルスチリルケトン、p- (ジメチルアミノ) フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p- (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン (またはミヒラケトン)、p- (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物が挙げられる。

【0057】3-アリール置換クマリン化合物は、下記一般式VIIIで示される化合物を指す。R₉は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~10のアリール

基 (好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基) を、R₁₀は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、下記一般式VIII Aで示される基 (好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、一般式VIII Aで示される基、特に好ましくは一般式VIII Aで示される基) を表す。

R₁₁、R₁₂はそれぞれ水素原子、炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基 (例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、炭素数1~8のアルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、置換されてもよい炭素数6~10のアリール基 (例えばフェニル基)、アミノ基、-N (R₁₃) (R₁₄)、ハロゲン (例えば-C1、-Br、-F) を表す。好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基、-N (R₁₃) (R₁₄)、-C1である。R₁₅は置換されてもよい炭素数6~10のアリール基 (例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、クミル基) を表す。置換基としてはアミノ基、-N (R₁₃) (R₁₄)、炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基 (例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、炭素数1~8のアルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン (例えば-C1、-Br、-F) が挙げられる。R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄はそれぞれ水素原子、炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基) を表す。R₁₁とR₁₂及びR₁₃とR₁₄はまた互いに結合し窒素原子とともに複素環 (例えばピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、ピラゾール環、ジアゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環等) を形成してもよい。R₁₅は水素原子、炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のアルコキシ基 (例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基)、置換されてもよい炭素数6~10のアリール基 (例えばフェニル基)、アミノ基、N (R₁₃) (R₁₄)、ハロゲン (例えば-C1、-Br、-F) を表す。Z bは=O、=Sあるいは=C (R₁₆) (R₁₇) を表す。好ましくは=O、=S、=C (CN)₂であり、特に好ましくは=Oである。R₁₈、R₁₉はそれぞれ、シアノ基、-COOR₂₀、-COR₂₁を表す。R₂₀、R₂₁はそれぞれ炭素数1~8のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基)、炭素数1~8のハロアルキル基 (例えばクロロメチル基、フロロメチル基、トリフロロメチル基など)、置換されてもよい炭素数6~10のアリール基 (例えばフェニル基) を表す。

【0058】特に好ましい3-アリール置換クマリン化

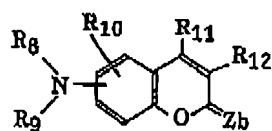
21

化合物は一般式IXで示される (s-トリアジン-2-イル) アミノ-3-アリアルクマリン化合物類である。

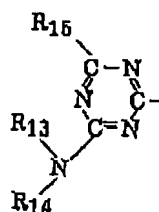
【0059】

【化15】

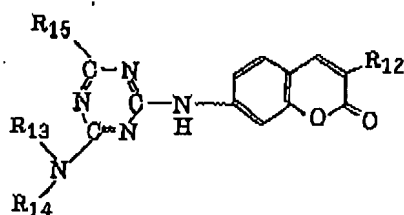
一般式VIII



一般式VIIA



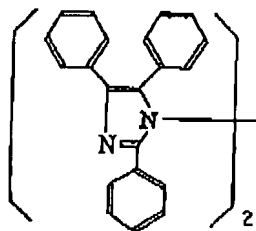
一般式IX



【0060】ロフィン二量体は2個のロフィン残基からなる2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリル二量体を意味し、その基本構造を下記に示す。

【0061】

【化16】



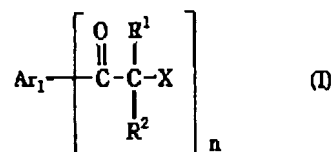
【0062】その具体例としては、2-(o-クロルフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体等が挙げられる。

【0063】また、光重合開始剤として、特開平10-62988号公報に記載の下記一般式(I)で示される化合物が使用できる。

【0064】

22

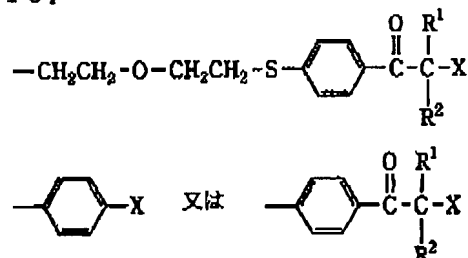
【化17】



【0065】【式(I)中、nは1または2であり、Ar₁はnが1のときフェニル基または塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、-SR¹、-R¹⁰、-OR¹⁰、-SR¹⁰、-SO₂R¹⁰、-S-フェニル、-O-フェニルもしくはホルホリノ基で置換されたフェニル基を表わし(R¹⁰は炭素原子数1ないし9のアルキル基を表す)、Ar₁はnが2のとき、フェニレン-T-フェニレン基(Tは-O-、-S-または-CH₂-を表わす)を表わす。R¹は水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数3ないし6のアルケニル基、シクロヘキシル基、フェニルアルキル基、フェニルヒドロキシアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、トリル基、-CH₂-、-CH₂-OH、-CH₂-CH₂-OOC-CH=CH₂、-CH₂-COOR¹¹(R¹¹は炭素原子数1ないし9のアルキル基を表す)、-CH₂-CH₂-COOR¹²(R¹²は炭素原子数1ないし4のアルキル基を表す)、

【0066】

【化18】



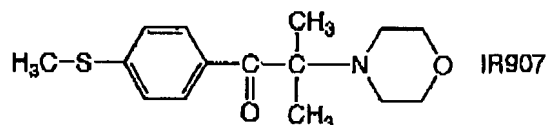
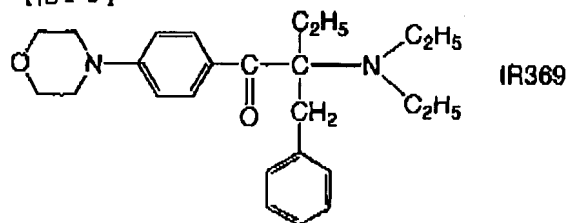
【0067】を表し、R¹、R²は同じでも異なってもよく、-COOR¹²(R¹²は前記と同義である)で置換されうる炭素原子数1ないし8のアルキル基、または炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表わし、またR¹とR²は一緒に炭素原子数4ないし6のアルキレン基を表わしてもよい、Xはホルホリノ基、-N(R⁴)(R⁵)、-OR⁶もしくは-O-Si(R⁷)(R⁸)を表わし、R⁴、R⁵は同じでも異なってもよく、炭素原子数1ないし12のアルキル基、-OR¹⁰で置換された炭素原子数2ないし4のアルキル基、またはアリル基を表わし、R⁴とR⁵は一緒に炭素原子数4ないし5のアルキレン基を表わし、R⁶は水素原子、炭素原子数1ないし12のアルキル基、アリル基、または炭素原子数7ないし9のフェニルアルキル基を表わし、R⁷とR⁸は同じでも異なってもよく、炭素原子数1ないし4のアルキル基またはフェニル基を

表わす。]

【0068】本発明では、以上の開始剤の他に他の公知のものも使用することができる。米国特許第2,367,660号明細書に開示されているビシナールポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2,367,661号および第2,367,670号明細書に開示されている α -カルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に開示されている α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号および第2,951,758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル s -ートリアジン系化合物。開始剤として、旭電化(株)製アデカオプトマーSP-150、同151、同170、同171、同N-1717、同N1414等も使用できる。本発明においては、光重合開始剤として好ましくはトリクロロメチル基を有する s -ートリアジン類、下記構造のIR-369、IR-907等である。

【0069】

【化19】



【0070】本発明の組成物中の上記光重合開始剤の使用量は全固形分に対し、0.1重量%~10重量%が好ましく、より好ましくは0.3重量%~3重量%である。

【0071】本発明の組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。また、本発明の組成物において、顔料が含まれてもよい。

【0072】これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロアルキルアクリレート等の上記以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等

の界面活性剤、具体的にはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリコールジアルキレート、ソルビタン脂肪酸エステル(BASF社製 プルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、旭電化製プルロニック、プルロニックTR、フッ素含有界面活性剤としてDIC社製メガファックF171、F172、F173、F177、R08、旭ガラス社製アサヒガードAG710、サーフロンSC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【0073】また、放射線未照射部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、本発明の組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバ酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸

ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0074】本発明の放射線硬化性組成物には以上の他に、更に、重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0075】本発明の組成物を調製する際に使用する(D)溶剤としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、

【0076】3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、

【0077】ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシブタン酸メチル、2-オキシブタン酸エチル等；エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、

【0078】プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が挙げられる。

【0079】これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が好ましく用いられる。これら溶媒は、単独で用いてもあるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0080】本発明の組成物は、上記主要成分、さらに必要に応じて用いられるその他の添加剤を溶媒と混合し各種の混合機、分散機を使用して混合分散することによって調製することができる。

【0081】本発明の組成物は、LCDのスペーサーあるいは保護層のパターン形成用として優れている。本発明の組成物をLCDのスペーサー形成用として用いる場合には、アレイ基板とカラーフィルター基板との間に設けることができる。具体的には、①アレイ基板のITO電極層の上に設ける場合、②カラーフィルター基板の着色層の上に設ける場合、③アレイ基板側とカラーフィルター基板側からの両方から設ける場合がある。また、ポリイミド等の配向膜（配向膜はカラーフィルター着色層の上に設けられる）の上に設けることもできる。また、本発明の組成物をLCDの保護層形成用として用いる場合には、カラーフィルターの保護層としては、カラーフィルター着色層の上に設ける。また、配向膜の上に設けることもできる。

【0082】本発明の組成物は、上記設置面上に、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して放射線硬化性組成物層を形成し、所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像することによって、所望のパターンを形成することができる。本発明において、放射線硬化性組成物層の乾燥膜厚としては、スペーサーの場合には、1~50μmが好ましく、より好ましくは1.0~20μm、更に好ましくは1.5~10μmであり、保護層の場合には0.1~3μmが好ましく、より好ましくは0.2~1.5μmである。露光の際に使用される放射線としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。スペーサーのパターンの形態としては、ドット状、ストライプ状、碁盤目状等が挙げられ、そのピッチとしては、カラーフィルターに合わせたものが合理的であり、この整数倍は好ましい。その形状としては、四角柱、円柱、楕円柱、四角錐、断面が台形状の四角台、あるいはこれらの多角形でもよい。

【0083】基板としては、カラーフィルター基板や、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、無アルカリガラス、バイレックスガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板

等が挙げられる。これらの基板は、一般的には各画素を隔離するブラックストライプが形成されている。

【0084】現像液としては、本発明の放射線硬化性組成物を溶解し、一方放射線照射部を溶解しない組成物であればいかなるものも用いることができる。具体的には種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。有機溶剤としては、本発明の組成物を調整する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。

【0085】アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕-7-ウ*

(保護層形成用組成物の組成1)

- ・ポリ(ベンジルメタクリレート/アクリル酸) 10重量部
(モル比7/3、重量平均分子量85000、 $T_g=73^\circ\text{C}$ 、酸価=110)
- ・ポリ(アリルメタクリレート/メタクリル酸) 7.5重量部
(モル比8/2、重量平均分子量52000)
- ・ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート 15重量部
- ・2, 4-トリクロロメチル(ピペロニル)-6-トリアジン 0.5重量部
- ・メトキシプロピルアセテート 67重量部

【0088】上記保護層形成用組成物層に、超高压水銀灯光源のアライナーを用い、保護層焼き付け用マスクを通して $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の光量で紫外線照射した。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液である現像液をこの基板上に噴霧する事により現像し、水洗した。その後、加※

(保護層形成用組成物の組成2)

- ・ポリ(ベンジルメタクリレート/アクリル酸/ヒドロキシエチルメタクリレート) 10重量部
(モル比7/2/1、重量平均分子量78000、 $T_g=84^\circ\text{C}$ 、酸価=108)
- ・ポリ(アリルメタクリレート/メタクリル酸) 7.5重量部
(モル比8/2、重量平均分子量35000)
- ・ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート 15重量部
- ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モルフォリノフェニル)-ブタノール 1.0重量部
- ・メトキシプロピルアセテート 67重量部

【0090】比較例1

上記実施例1の(保護層形成用組成物の組成1)において、ポリ(ベンジルメタクリレート/アクリル酸)の代わりに、

ポリ(ベンジルメタクリレート/アクリル酸)(モル比9.5/0.5、重量平均分子量68000、 $T_g=70^\circ\text{C}$ 、酸価20)

を用いた他は、上記実施例1と同様に保護層を形成し

*ンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001~10重量%、好ましくは0.01~1重量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0086】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

1. 1mmの厚さのガラス基板(大きさ350mm×400mm)上に形成されたカラーフィルター層(R(赤)、G(緑)、B(青)の画素を有する)の上に下記組成1の保護層形成用組成物を、スピンコーターで塗布・乾燥し、3 μm の膜厚の保護層形成用組成物層を形成した。

【0087】

※熱処理のため、200 $^\circ\text{C}$ の乾燥器中に20分間放置した後で冷却し保護層を得た。

【0089】実施例2

下記組成2の保護層形成用組成物を用いる以外は、上記実施例1と同様にして保護層を形成した。

た。

【0091】比較例2

上記実施例1の(保護層形成用組成物の組成1)において、ポリ(アリルメタクリレート/メタクリル酸)の代わりに、

ポリ(ベンジルメタクリレート/アクリル酸)(モル比7/3、重量平均分子量55000) 17.5重量部

を用いた他は、上記実施例1と同様に保護層を形成し

た。

【0092】上記で得られた各保護層について、下記のように現像性、基板密着性、変形性、耐傷性について評価した。その結果を下記表1に示す。

(評価方法)

現像性：5 μ mの乾燥膜厚の保護層形成用組成物をガラス基板上に形成し、それに水銀ランプで50mJ/cm²の露光を行い、1%の炭酸ナトリウム水溶液で30℃、60秒間現像し、保護層の表面の顕微鏡観察をした。未露光部（マスキングされた部分）を観察し、それを現像性として評価し、また、露光部を観察しそれを硬化性として評価した。

【0093】基板密着性：3 μ mの乾燥膜厚の保護層形成用組成物をガラス基板上に形成し、それに全面露光（200mJ/cm²）を行い、現像後、クロスカット*
表-1

	現像性	硬化性	密着性	変形性	耐傷性
実施例1	良好	良好	良好	変形なし	良好
2	良好	良好	良好	変形なし	良好
比較例1	良好	直線性が不良(*)	5/100で剥がれた	周辺部にヒビが見られた	キズが見られた
2	良好	直線性が不良(*) 露光部表面が不良	10/100で剥がれた	周辺部にヒビが多数見られた	剥がれ多数見られ、基板に連するものもあった

(*)；マスキングの境界線の直線性が不良であることを意味する。

【0096】上記のように、本発明である実施例1及び2では、現像性、光硬化性、密着性、変形性、耐傷性の全てにおいて優れた結果が得られた。それに対して、比較例ではいずれも満足する結果は得られなかった。

【0097】実施例3

電極パターンが形成されたアレイ基板上に上記実施例1と同様の組成物をスピン塗布した。次いで、100℃、120秒でプリベーク処理を施し、80 μ m×200 μ mに1個の割合で10 μ m角のドットパターンのあるフォトマスクを介して高圧水銀灯（20mW/cm²）で、露光量が200mJ/cm²となるように露光を行った。露光した基板をCD-2000（富士フイルムオーリン（株）製）を20%に希釈した現像液で26℃で30秒現像し、水洗リンスした。その後、230℃、30分間恒温槽でポストベーク処理をした。これにより、目的とする5 μ mの高さの柱状のスペーサーを有する基板

*し、マイラーテープで剥離して密着性を評価した。100個のクロスカット部に何も剥がれの無いものを密着性良好とし、100個のクロスカットのうち幾つ箇所で剥がれを生じたかをカウントした。100個のクロスカットのうち1カ所でも剥がれを生じたものを密着性不良と判定した。

【0094】変形性：上記各保護層表面に、0.5mm ϕ の鋼球を、接点として50g荷重で1分間押しつけ、鋼球を除いた後の変形、周辺部の損傷状況を顕微鏡観察した。

耐傷性：上記各保護層表面に、0.1mmRのサファイヤ針で荷重50gで引掻試験を行った。引掻キズを顕微鏡観察した。

【0095】

【表1】

が得られた。

【0098】実施例4

上記実施例2における組成物と同様の組成物を、上記実施例3と同様にしてスペーサーを形成した。

実施例5

40 上記実施例1における組成物において、ポリ（ベンジルメタクリレート／アクリル酸）（モル比7/3、重量平均分子量85000、Tg=73℃、酸価=110）の代わりに、

ポリ（ベンジルメタクリレート／ベンジルアクリレート／アクリル酸／ヒドロキシエチルメタクリレート）（モル比4/3/2/1、重量平均分子量30000、Tg=46℃、酸価=77）

を用いた他は、上記実施例1と同様の組成物を用いて、上記実施例3と同様にしてスペーサーを形成した。

【0099】比較例3

上記比較例1における組成物と同様の組成物を、上記実施例3と同様にしてスペーサーを形成した。

【0100】上記実施例3～5と比較例3において、現像性、力学的特性を下記のように評価した。

(現像性)：得られた柱状物の形態を顕微鏡観察した。実施例3～5では、上底が11～12 μ mのテーパ角のある柱状物が得られたが、比較例3では上底が15 μ mと大きく、マスクサイズより大きいものしか得られなかった。また、マスクサイズを5 μ mにすると比較例3では現像適性がなく、柱状物が得られなかった。

(力学的特性)：上記において、各組成物層にベタ露光して得られた基板に超微小硬度計DUH-200（島津製作所製）で荷重を掛けて、押し込み変位量を測定した。ここで、押し込み変位量の測定温度は20℃と80℃である。圧力ヘッド角115°で、試験荷重0.5gであった。押し込み変位量が大きいと液晶の変形に合わせて追随し、色の滲みや画像の歪みが生じない。

これらの結果を下記表2に示す。

【0101】

【表2】

表-2

	現像性	押し込み変位量 (μ m)	
		20℃	80℃
実施例3	上底11.0 μ mの柱状物	0.5	0.7
4	上底11.5 μ mの柱状物	0.4	0.6
5	上底12.0 μ mの柱状物	0.5	0.7
比較例3	上底15.0 μ mの柱状物	0.1	0.3

20

30

*

*【0102】表-2に示すように、本発明の組成物を用いたものは、比較例3と比べて押し込み変位量が大きく、液晶、カラーフィルターを押したときの画像の歪み、色の滲みが少ない。

【0103】

【発明の効果】本発明の放射線硬化性組成物は、LCDのスペーサー形成用及び保護層形成用として優れたものであり、具体的には優れた光硬化性と現像性を有し、基板密着性と力学的特性が優れ、長期保存安定性と使用環境依存性が良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 真崎 慶央

静岡県榛原郡吉田川尻4000番地 富士フィルムオーリン株式会社内